

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01174581 A**

(43) Date of publication of application: **11.07.89**

(51) Int. Cl

C09J 3/16
// C08G 18/48

(21) Application number: **62332523**

(22) Date of filing: **29.12.87**

(71) Applicant: **YOKOHAMA RUBBER CO
LTD:THE**

(72) Inventor: **WATANABE JIRO
YAMAGUCHI KIYOHIO**

**(54) ADHESIVE COMPOSITION USABLE FOR LONG
TIME**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the above composition having excellent bond strength and a long pot life free from toxicity, by blending a specific prepolymer containing isocyanate group at the end with polypropylene glycol or polybutylene glycol as a curing agent.

CONSTITUTION: (A) A prepolymer which contains

polypropylene glycol, polytetramethylene glycol and/or polybutylene glycol component having 500W5,000mol.wt. and isocyanate group at the end is blended with (B) polypropylene glycol and/or polybutylene glycol having three or more ends containing tertiary hydroxyl groups and 300W6,000mol.wt. in an equivalent ratio of 0.8W1.1 hydroxyl group per isocyanate group of the component A to give the aimed composition.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

平1-174581

⑬ Int.Cl.⁴C 09 J 3/16
// C 08 G 18/48

識別記号

JFB
NDZ

庁内整理番号

7038-4J
7602-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)7月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 長可使時間を有する接着剤組成物

⑯ 特 願 昭62-332523

⑰ 出 願 昭62(1987)12月29日

⑱ 発 明 者 渡 邊 次 郎 神奈川県平塚市南原1-28-1

⑲ 発 明 者 山 口 清 大 神奈川県平塚市諏訪町9-1-708

⑳ 出 願 人 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号

㉑ 代 理 人 弁理士 渡辺 望 稔

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の名称

長可使時間を有する接着剤組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) 分子量が500～5000のポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールおよびポリブチレングリコールの1種または2種以上を含み、その末端にイソシアネート基を有するプレポリマーに、少なくとも3個以上の末端が3級の水酸基を有し、分子量が300～6000のポリプロピレングリコールおよび／またはポリブチレングリコールをイソシアネート基1個あたりにつき水酸基が0.8～1.1倍当量となるように混合してなることを特徴とする長可使時間を有する接着剤組成物。

<産業上の利用分野>

本発明は、配管内部の樹脂フィルムライニング等に用いられる接着剤組成物に関し、詳しくは、接着力に優れ、長可使時間を有するポリエーテル型ウレタンフィルムと鋼管との接着剤組成物に関する。

<従来技術およびその問題点>

配管内部の樹脂フィルムライニングの施工法として、既設のパイプラインをそのままの状態に保ったまま樹脂フィルムを配管内にライニングして、配管を永年の使用を目的とするレストार्ट工法と呼ばれる施工法がある。

このレストार्ट工法は、1a図に示すように、まず配管1内に複数個のピグ2を、隣り合うピグ2とピグ2の間に接着剤3を介在させて挿入する。その後ピグ2の後端から(同図中右方向から)水などの液体4により水圧をか

け、ピグ2を配管1内を前進せしめ、これにより接着剤3を管壁5に全周にわたって塗布する。

そして、その後、第1b図に示すように、筒状の樹脂フィルム7をレスターピグ8によって配管内に挿入し、樹脂フィルム7を接着剤3によって配管1の管壁5に密着させてライニングする方法である。

従来、このような工法の接着剤としては、エポキシ/ポリアミドアミン系のものが用いられているが、これは可使時間が短いために、接着剤が増粘し、ピグが動きにくくなるため、数千mといった長い配管の場合には使用できず、また、硬化剤としてアミンを用いているために上水道の配管にも使えないという問題点があった。

<発明の目的>

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、長可使時間を有し、かつ接着力が良好で、

する接着剤組成物が提供される。

以下に本発明の接着剤組成物について詳細に説明する。

本発明において主剤として用いられる末端にイソシアネート基を有するプレポリマーは、ポリプロピレングリコール(PPG)、ポリテトラメチレングリコール(PTMG)、もしくはポリブチレングリコール(PBG)のいずれか1種または2種以上と、ポリイソシアネート化合物との反応によって得られるものである。

ここで用いられるポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールもしくはポリブチレングリコールは、それぞれ分子量は500～5000の範囲であるのが好ましい。

その理由は、分子量が500未満では反応性が高くなるため、可使時間が短縮されてしまうからであり、一方、5000を超えると反応性が落ち、硬化しなくなるからである。

本発明に使用されるポリイソシアネート化合物は、分子中にイソシアネート基を2個以上有

しかも毒性のない接着剤組成物を提供することを目的とし、特に、配管内部の樹脂フィルムライニング用としてポリエーテル型ウレタンフィルムと鋼管との強固な接着剤として利用でき、また、毒性がないため、飲料水用の配管の接着剤としても利用することができる接着剤組成物を提供することを目的とする。

<発明の構成>

すなわち、本発明によれば、分子量が500～5000のポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールおよびポリブチレングリコールの1種または2種以上を含み、その末端にイソシアネート基を有するプレポリマーに、少なくとも3個以上の末端が3級の水酸基を有し、分子量が300～6000のポリプロピレングリコールおよび/またはポリブチレングリコールをイソシアネート基1個あたりにつき水酸基が0.8～1.1倍当量となるように混合してなることを特徴とする長可使時間を有

する化合物であり、通常のポリウレタン樹脂の製造に用いられるものが使用でき、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等があげられる。

本発明の接着剤組成物の硬化剤として用いられるポリプロピレングリコール(PPG)もしくはポリブチレングリコール(PBG)は、少なくとも3個以上の末端3級の水酸基を有している。

水酸基を3個以上有することによって接着剤硬化物の硬度が上昇し、接着強度が増す。さらにこの水酸基は、3級であるために反応が遅く、可使時間を長く保つことができる。

また、ここで使用されるポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールは、分子量が300～6000の範囲であるのが好ましく、さらに好ましくは500～2000の範囲である。分子量が300未満では反応性が高いために可使時間が短くなってしまふからであり、

一方、6000を超えると反応性が遅く、硬化不良を起こしてしまうからである。

本発明に主剤として用いられる末端にイソシアネート基をもつプレポリマーと硬化剤のポリプロピレングリコールおよび／またはポリブチレングリコールの配合量は、イソシアネート基1個当たりにつき、水酸基は0.8～1.1倍当量の範囲で混合されるのが好ましい。その理由は、0.8倍当量未満では接着力が劣るからであり、一方、1.1倍当量を超えると硬化が十分に行なわれないからである。

なお、本発明においては、接着剤組成物中に種々の溶剤、充填剤を適宜加えることができる。例えば、粘度調整、コストダウンのための溶剤としてベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素や、n-オクタンなどの脂肪族炭化水素の混入が可能であり、またタレ止め、コストダウンのための充填剤として炭酸カルシウムやクレーなどの無機充填剤の混入も可能である。

<品質評価>

① 接着試験

0.4mm厚のポリテトラメチレングリコール骨格のポリエーテル型ウレタンフィルムと鋼板（SPCC-SB；日本デストパネル製）との間の接着試験を行なった。

ウレタンフィルムと鋼板は使用前にメタノールで表面を拭き、さらに鋼板については紙やすり（No. 60）を用いてブラスト処理した。

接着剤は鋼板側にバーコーターで100μm厚に塗布し、ウレタンフィルムを貼り合わせ、クリップで圧着し、室温で2週間放置した後、接着力の測定試験を行なった。

接着力は、25℃において剝離角度180度、剝離速度200mm/minの条件で測定した。

② 可使時間

イソシアネートプレポリマーとポリオールとの混合物50gを20℃の恒温槽中に放置し、E型粘度計（東京計器社製）で経時的に粘度を測定し、初期粘度の2倍となる時間を可使時間

<実施例>

以下に本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

〔実施例1〕

ポリプロピレングリコール（水酸基価34.3、分子量4900、ハイフレックスG-5000；第一工業製薬製）90.3gにトリレンジイソシアネート（TDI80；化成アップジョン製）9.6gを窒素雰囲気下で添加、攪拌した後、ジブチル錫ジラウレート（東京化成工業製）0.1gを加え、80℃で5時間反応させ、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを得た。このプレポリマーに、3官能で末端が3級のポリブチレングリコール（水酸基価548、分子量307、H-4698；第一工業製薬製）を当量混合し、接着剤とした。

この接着剤を用いて、以下に示す要領で接着試験および可使時間の測定を行ない、品質評価を行なった。

とした。

配合量と、接着試験結果、可使時間を表1に示す。

〔実施例2～5〕

ポリテトラメチレングリコール（水酸基価58、分子量2000、PTMG2000；三菱化成工業製）85.1g、ポリテトラメチレングリコール（水酸基価132、分子量850、PTMG850；三菱化成工業製）70.9g、ポリプロピレングリコール（水酸基価58、分子量2000、エクセノール2020；旭硝子製）85.1g、ポリブチレングリコール（水酸基価58、分子量1935、PBG2000；第一工業製薬製）85.1gにそれぞれ、トリレンジイソシアネートを14.8g、29.0g、14.8g、14.8gを窒素雰囲気下で添加、攪拌した後、実施例1と同様に反応させ、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを得た。このプレポリマーに実施例1と同様の3官能で末端が3級のポリブ

チレングリコール（水酸基価548、分子量307）を当量加えたものをそれぞれ実施例2、3、4、5とした。

これらに実施例1と同様に接着試験、可使時間の測定を行なった結果を表1に示す。

（実施例6、7）

ポリテトラメチレングリコール（水酸基価58、分子量2000）79.9g、85.8gにそれぞれ、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート（ミリオネートMT、日本ポリウレタン社製）20.0g、ヘキサメチレンジイソシアネート（ディスモジュールH、住友バイエルウレタン社製）14.3gを窒素雰囲気下で添加、攪拌した後、実施例1と同様に反応させ、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを得た。このプレポリマーに実施例1と同様の3官能で末端が3級のポリブチレングリコール（水酸基価548、分子量307）を当量加え、実施例1と同様に接着試験、可使時間の測定を行なった。結果を表1に示す。

価548、分子量307）をそれぞれ当量の0.8、1.0、1.1倍加えたものをそれぞれ実施例9、10、11とした。これらに実施例1と同様に接着試験、可使時間の測定を行なった。結果を表1に示す。

（比較例1）

脂肪族ポリエステルポリオール（水酸基価142、分子量790、ディスモヘン670；住友バイエルウレタン製）70.1gにヘキサメチレンジイソシアネート29.8gを窒素雰囲気下で添加、攪拌した後、実施例1と同様に反応させ、これに実施例1と同様のポリブチレングリコール（水酸基価548）を当量加えた。これに実施例1と同様に接着試験、可使時間の測定を行なった。結果を表1に示す。

（比較例2）

ポリテトラメチレングリコール（水酸基価58、分子量2000）85.1gにトリレンジイソシアネート14.8gを窒素雰囲気下で

（実施例8）

ポリテトラメチレングリコール（水酸基価58、分子量2000）85.1gにトリレンジイソシアネート14.8gを窒素雰囲気下で添加、攪拌した後、実施例1と同様に反応させ、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを得た。さらにこのプレポリマーに、3官能で末端3級のポリブチレングリコール（水酸基価32、分子量5280、H-4696、第一工業製薬製）を当量加え、実施例1と同様に接着試験、可使時間の測定を行なった。結果を表1に示す。

（実施例9～11）

ポリテトラメチレングリコール（水酸基価58、分子量2000）85.1gにトリレンジイソシアネート14.8gを窒素雰囲気下で添加、攪拌した後、実施例1と同様に反応させ、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを得た。このプレポリマーに、3官能で末端が3級のポリブチレングリコール（水酸基

価548、分子量307）をそれぞれ当量の0.8、1.0、1.1倍加えたものをそれぞれ実施例9、10、11とした。これらに実施例1と同様に接着試験、可使時間の測定を行なった。結果を表1に示す。

（比較例3）

ポリテトラメチレングリコール（水酸基価58、分子量2000）85.1gにトリレンジイソシアネート14.8gを窒素雰囲気下で添加、攪拌した後、実施例1と同様に反応させ、これに2官能で末端に1級または2級の水酸基を有するポリブチレングリコール（水酸基価58.8、分子量1935、PBG2000；第一工業製薬製）を当量加えた。これに実施例1と同様の接着試験、可使時間の測定を行なった。結果を表1に示す。

（比較例4）

汎用のエポキシ樹脂／ポリアミドアミン系接

着剤を用いて、実施例1と同様に接着試験、可使時間の測定を行なった。結果を表1に示す。

(比較例5、6)

ポリテトラメチレングリコール(水酸基価56、分子量2000)85.1gにトリレンジイソシアネート14.8gを窒素雰囲気下で添加、攪拌した後、実施例1と同様に反応させ、これに3官能で末端が3級のポリブチレングリコール(水酸基価548、分子量307)を、それぞれ当量の0.5、1.5倍加えたものを比較例5、6とした。これらに実施例1と同様に接着試験、可使時間の測定を行なった。結果を表1に示す。

表 1

配 合 量 単 位 %	主 剤		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
		ハイフレックスG 5000/TDI 80	100										
		PTMG 2000/TDI 80		100						100	100	100	100
		PTMG 850/TDI 80			100								
		エクセノール 2020/TDI 80				100							
		PBG 2000/TDI 80					100						
		PTMG 2000/ ミリオネートMT						100					
		PTMG 2000/ ディスモジュールH							100				
		ディスモヘン 870/ ディスモジュールH											
硬 化 剤		H-4698	5.6	8.5	16.7	8.5	8.5	8.2	8.8		8.8	8.5	9.4
		H-4698								142.0			
		H-4697											
		PBG 2000											
接着強度 (Kg/25mm)			1.5	2.2	2.6	2.4	2.4	2.5	2.3	1.4	1.4	2.2	1.3
使用時間 (hrs)			17	9	4	8	8	7 8	21 11			9	17

表 1 (その2)

配 合 量 単位 %	主 剤		比較例 ₁	比較例 ₂	比較例 ₃	比較例 ₄ (注1)	比較例 ₅	比較例 ₆
		ハイフレックス G 5000/TDI 80						
		PTMG 2000/TDI 80		100	100		100	100
		PTMG 850/TDI 80						
		エクセノール 2020/TDI 80						
		PBG 2000/TDI 80						
		PTMG 2000/ ミリオネート MT						
		PTMG 2000/ ディスモジュール H						
	ディスモヘン 870/ ディスモジュール H	100						
	硬 化 剤	H-4898	17.6				4.3	12.8
H-4896								
H-4897			10.8					
PBG 2000				85.2				
接着強度 (Kg/25mm)		0.6	2.4	0.3	1.0	0.8	0.2	
可使時間 (hrs)		7	2	22	3.5	19	38	

注 1) 汎用エポキシ系接着剤使用

表 1 から明らかなように、実施例においては、接着強度が向上し、可使用時間が長くなることがわかる。

一方、比較例においては、いずれも接着強度の低下もしくは可使用時間が短時間にとどまり、実施例にみられるように接着強度が高くかつ可使用時間も長いものは、みられない。

<発明の効果>

以上詳述したように、本発明によって得られる接着剤組成物は、少なくとも3個以上で末端が3級の水酸基を有するポリプロピレングリコールもしくはポリブチレングリコールを末端にイソシアネート基を有するプレポリマーに硬化剤として用いることにより、従来品に比べ、接着力が増加し、さらに、可使用時間も延長された。

また、本接着剤組成物はアミンを使用していないために、上水道の配管にも利用可能であるという効果がある。

従って、本来、ウレタン系の接着剤は硬化性が遅いことや、壁面などに塗布した場合はタレる等の問題点があったが、本用途の場合のような樹脂フィルムの鋼管へのライニングでは、数千mといった長い配管を一度にライニングするために、特に長い可使用時間が要求されるので本発明による長可使用時間を有する接着剤組成物が適用され得る。また、鋼管とフィルムが密着するためにタレの問題もない。

4. 図面の簡単な説明

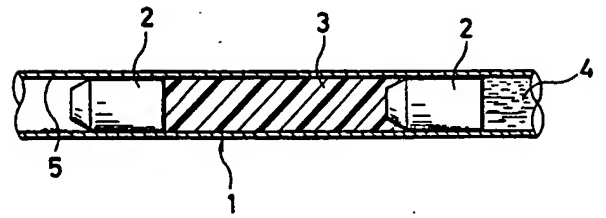
第1a図、第1b図は、配管内部の樹脂フィルムライニングの説明用断面図である。

符号の説明

- 1 … 配管、
- 2 … ビグ、
- 3 … 接着剤、
- 4 … 液体、
- 5 … 管壁、
- 7 … 樹脂フィルム、

8 ... レスタートピグ

FIG. 1a



特許出願人 横浜ゴム株式会社
代理人 弁理士 渡辺 望 秘
同 弁理士 石井 陽 一

FIG. 1b

